

## 超臨界二酸化炭素用定圧送液システムの試作

第2技術室化学計測技術班 田 畑 功

**1. 緒言** 超臨界二酸化炭素(scCO<sub>2</sub>)は、疎水性物質の溶解能力や高い物質輸送能力、並びに無毒であることを利用して、カフェインやホップなどの抽出溶媒として既に商業ベースで利用されている。一方、ポリマーなどの材料へ機能性物質を注入する際の溶媒としても利用可能であり、例えば、超臨界染色では、廃液が出ず染色時間及び工程数を大幅に短くできるという利点も見出されている。また、ポリマーの成型加工用溶媒として利用することで、新規材料の開発も可能であり、例えば、scCO<sub>2</sub>のポリマー内収着による膨潤・可塑化と減圧によるガス化膨張を利用した発泡加工にも利用されている。更に、圧力による溶解能力の差異を利用することでポリマー分画や物質分離なども可能である。

このように、scCO<sub>2</sub>には環境に優しい側面と従来の有機溶媒には持ち得ない特異な性質を持つため、ポリマー加工を行う企業や研究者にとって注目すべき媒体である。しかしながら、超臨界実験には適した高压機器を使用する必要があるが、実験室で安価に、かつ手軽に実験するためのハード的ノウハウについての情報は非常に少ない。本研究では、市販の単機能液体クロマトグラフィ用ポンプをベースに、液体二酸化炭素の送液駆動部に圧力制御機能を設け、定圧scCO<sub>2</sub>実験用に改良した結果を報告する。

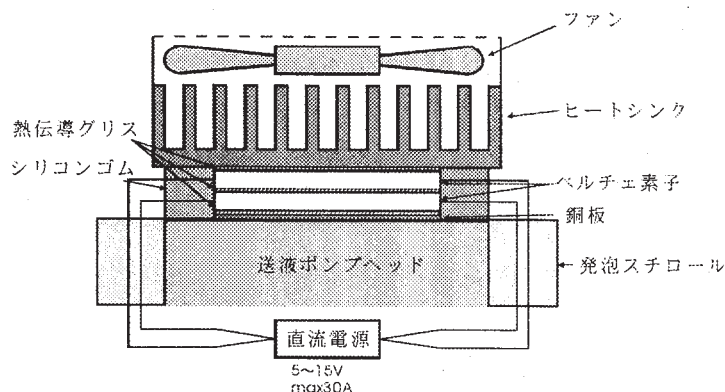


図1 ペルチェ素子を用いたポンプヘッド冷却部

**2. 定圧送液システムの試作** 液クロポンプには、低沸点溶媒用無脈流ポンプ SPUS-24 (ジエールサイエンス社)を用いた。液体CO<sub>2</sub>

はボンベ内で気液平衡状態にあるが、CO<sub>2</sub>の臨界温度が31℃と低く、一般の利用条件では低密度化し易いため、ポンプヘッドを冷却して、十分な液密度を保ちながら送液する必要がある。このため、第一の改良として、ポンプヘッドの二段ペルチェ素子(T150-85・127-80W, STS社)による冷却を試みた。図1にポンプヘッド冷却部の概略を示す。ペルチェ素子に6Vの電圧を印加することで、1hr後にポンプヘッド上部で室温マイナス15℃の冷却を達成し、CO<sub>2</sub>の加圧が可能であることを確認した。

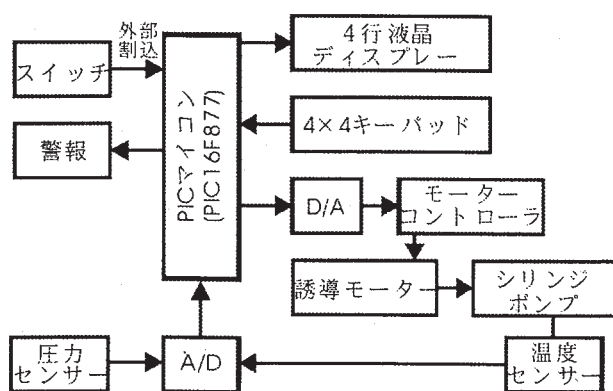


図2 圧力制御システムのブロック図

定圧送液を実現するには、実験部で圧力が一定になるよう液クロポンプ駆動モーターを制御する必要がある。本研究では、TTLレベルの入出力端子を有するマイコン(PIC16F877)を中核としたモーター制御により圧力制御を行った。このシステムでは、圧力センサー(PLX-50L, SUNX 社)で測定した圧力の現在値とキー入力した目標値との比較から PID 制御出力値を決定し、D/A 変換器を介してモーターコントローラの回転速度電圧を設定することで圧力制御を行っている。

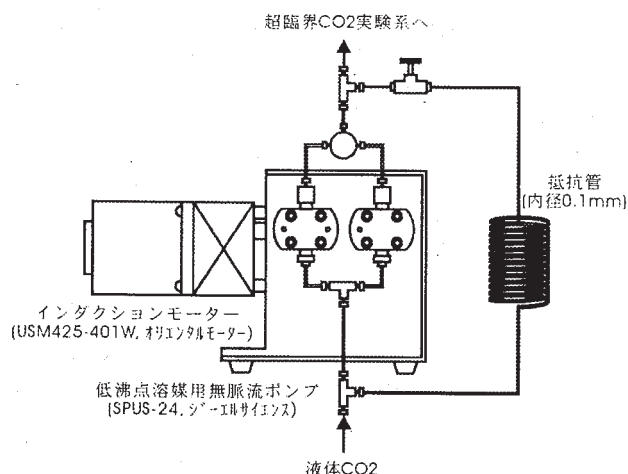


図3 液クロポンプの送液ライン

図3に液クロポンプに出入する二酸化炭素の流路を示す。サイホン式CO<sub>2</sub>ボンベから自圧によりポンプ入口へと導入されたCO<sub>2</sub>は、ペルチェ素子で冷却されたシリンジポンプで目的圧力にまで加圧される。ポンプへの逆流はポンプ出入口のチェック弁で防止されるため、圧力制御には別途、降圧機構を設ける必要がある。そこで、第2の改良として、内径0.1mm、長さ2.5mの抵抗管によるフィードバック経路を設けた。試作したCO<sub>2</sub>定圧送液システムを用いて、超臨界実験装置の昇圧を試みたところ、送液に伴いポンプヘッドの温度が次第に上昇し、昇圧効率が低下することが分かった。これは、ペルチェ素子による冷却能力が不十分で、ポンプ駆動に伴い室温のCO<sub>2</sub>が供給されることでポンプヘッドが加温されたためである。この問題を克服するには、1) 送液速度を抑える、2) ペルチェの冷却能力を高める、3) 供給するCO<sub>2</sub>を予冷する、などの方策が考えられる。そこで、ポンプ導入ラインの前段で、内径0.5mm、全長1.5mのラインを蛇管にし氷水に通すことで予冷を行ったところ、ポンプヘッドの温度上昇が抑制され、昇圧速度が改善された。

### 3. システムの性能評価 この定圧送液システムを用いて超臨界実験装置へCO<sub>2</sub>を供給した場合の昇圧

結果を図4に示す。下から、目標圧力10MPa、15MPa、20MPa、実線がフィードバック経路を設けた場合、破線がフィードバック経路を閉じた場合の結果である。ボンベ圧から20MPaまで昇圧するのに要した時間は約4分で、いずれも目的の一定圧力で制御できている。フィードバック経路を設けた場合、定常後の圧力変動は±0.02MPa以内であり、きわめて良好な結果となった。一方、フィードバック経路を閉じると、若干ではあるが圧力のオーバーシュートが見られ、定常後の圧力変動は±0.04MPaであった。反面、定常時のポンプ駆動率はフィードバック経路を閉じた方が低いという利点がある。

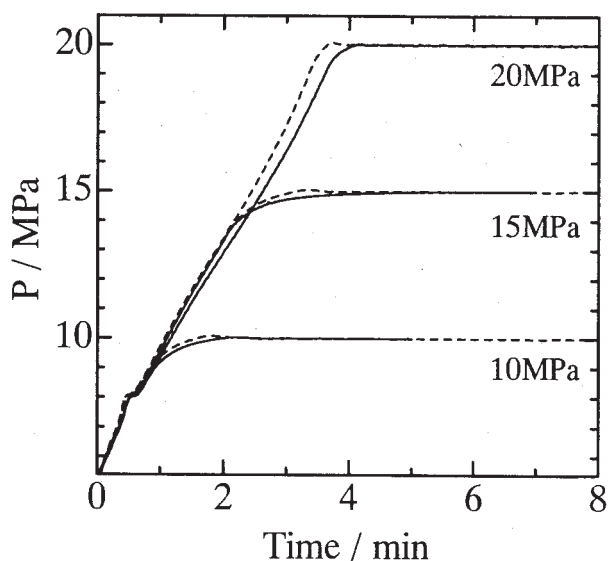


図4 試作送液システムによる昇圧結果

4. まとめ 液体CO<sub>2</sub>の予冷が必要など課題が残ったが、市販の単機能液クロポンプを利用して、高精度定圧保持が可能な送液システムを構築できることを確認した。